

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-165012
(43)Date of publication of application : 10.06.1992

(51)Int.Cl.

C21D 6/00
H01F 1/08
// C22C 38/00

(21)Application number : 02-291157
(22)Date of filing : 29.10.1990

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
(72)Inventor : KUSUNOKI MASAO

(54) PRODUCTION OF ANISOTROPIC SINTERED PERMANENT MAGNET BASED ON RARE EARTH ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a sintered permanent magnet having superior magnetic characteristics by heat-treating an anisotropic sintered magnet alloy having a compsn. contg. Nd and other rare earth elements as principal components and further contg. iron family metals such as Fe and Co, B and a specified metal under specified conditions.

CONSTITUTION: An Nd-contg. anisotropic sintered permanent magnet having a compsn. represented by a formula Rx(Fe_{1-y}Coy)_{100-x-z-a}BzMa (where R is Nd and other rare earth elements including Pr, Dy and Tb, M is one or more among Al, Si, Ga, Sn, Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf and Zn, 11.5≤x≤15, 0≤y≤0.4, 5.5≤z≤8 and 0≤a≤4) is heat-treated in a hydrogen atmosphere at 600–1,000° C, further heat-treated in vacuum and rapidly cooled with blown inert gas. An anisotropic sintered permanent magnet having high residual magnetic flux density and high coercive force is obtnd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑪ 公開特許公報 (A)

平4-165012

⑤Int.Cl.⁵C 21 D 6/00
H 01 F 1/08
// C 22 C 38/00

識別記号

3 0 3

庁内整理番号

B 7047-4K
B 7371-5E
D 6813-4K

④公開 平成4年(1992)6月10日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑥発明の名称 希土類異方性焼結永久磁石の製造方法

⑦特 願 平2-291157

⑧出 願 平2(1990)10月29日

⑨発明者 楠 的 生 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社
磁性材料研究所内

⑩出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑪代理人 弁理士 山本 充一 外1名

BEST AVAILABLE COPY

明細書

1. 発明の名称

希土類異方性焼結永久磁石の製造方法

2. 特許請求の範囲

組成式 $R_x (Fe_{1-y}Co_y)_{1-x-z-a}B_zM_a$

ただしRは、Ndを主体として、Pr、Dy、Tbを含む希土類元素であり、MはSi、Ga、Sn、Ti、V、Zr、Nb、Mo、HfおよびZnのうち1種もしくは2種以上の組合せである。

で表わされ、X、Y、Zおよびaは、1.1.5 ≤ X ≤ 1.5; 0 ≤ Y ≤ 0.4; 5.5 ≤ Z ≤ 8; 0 ≤ a ≤ 4であるNd系異方性焼結永久磁石合金を、600～1100°Cの水素雰囲気中で熱処理し、引き続き高真空中で熱処理し、その後急冷却することを特徴とする希土類異方性焼結永久磁石の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、希土類異方性焼結磁石、特にNd

系異方性焼結永久磁石（以下、単にNd系磁石とする）の製造に関するものであり、より詳しくは水素雰囲気中で熱処理して優れた磁気特性を有する希土類異方性焼結磁石の製造方法に関する。

【従来の技術とその課題】

Nd系磁石は、1983年に佐川らがNd₂Fe₁₄B₁の新規強磁性金属間化合物とその焼結永久磁石を発表以来、その潜在的な磁気特性の高さが注目され、より高特性の永久磁石を製造するため、これに種々の改良が加えられてきた。

エネルギー積を向上させるためには残留磁束密度(B_r)を上げることが必須条件となる。Nd系磁石は、通常Nd₂Fe₁₄B₁、Nd_{1.5}Fe₄B_{0.5}、Ndリッチ相の3相、あるいは添加物によりその他の相が観察した状態であるが、磁性を担うのは主相であるNd₂Fe₁₄B₁相のみであるため、B_rを上昇させるには、Nd系磁石中に存在する主相の体積率を上げればよい。すなわち磁石組成をより主相の組成に近づければよいことになる。

またNd系磁石は、所定の組成を溶解して得た

合金を $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の微粉末にまで粉碎し、磁場中で成型、焼結、時効する粉末冶金法によって製造されるが、希土類元素を含む合金であるため微粉にする時の酸化が問題となる。特に、Ndリッチ相は酸化され易いことがよく知られている。そのため磁石組成を主相の組成に近づけると、焼結、時効処理時に液相となり、焼結を促進し、焼結粒の肥大を抑制して粒界をクリーニングする等、Nd系磁石の磁気性能の発現に重要な役割をもつが、磁気特性に重要な役割を果たすNdリッチ相が酸化され、焼結が次第に困難になるばかりでなく、保磁力(iH_c)が急激に減少して、わずか數百Oeにまでなってしまい、 B_r は上昇しても実用磁石として好ましくない。そこで、保磁力を向上させる手段として、Dy、Tb、Al、Ga、Nb、Mo、Snなどの元素を添加することが提唱されている。ところが、どの元素を添加した場合にも焼結密度を下げ、また実用上十分な保磁力を得ることができず、エネルギー積を向上させる結果とならない。Ndリッチ相の酸化を極限まで（約

1100ppm、通常は4000~6000ppm）抑制することなどによって50.6MGoeのエネルギー積を有するNd系磁石を実験室スケールで作成したとの発表（平成2年度第2回研究会資料 主催 日本電子材料工業会、新機能複合電子材料研究会）がなされたが、これは保磁力が9.2kOe程度と低いため実用には好ましくない。そのため実際に製造、使用されているNd系磁石の最高特性は、現時点において40MGoe程度である。

他方、水素雰囲気中の処理については、Nd-Fe-B系鉄合金を水素化、脱水素化した粉末を用いた樹脂磁石の発表（日本金属学会1990年秋季学会）がなされたが、その $B_{H_{max}}$ は1.7MGoeであり、完全に異方性化された状態とはいえず、また焼結磁石に比べて高特性とはいえない。

前記のように、磁石組成を主相の組成に近づけたとき、Ndリッチ相が酸化により減少するため、従来からこれがより高特性なNd系磁石を

製造する上で大きな障害となっていた。

本発明の課題は、このような実情にかんがみ、Nd系磁石組成を主相の組成に近づけることにより、 B_r の上昇と高い保磁力を得て、高エネルギー積を有するNd系磁石の製造を可能とする方法を開発することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明者らは、この課題につき研究を行なったところ、組成式 $R_x(Fe_{1-y}Co_y)_{100-x-z-a}B_zMa$

ただしRは、Ndを主体として、Pr、Dy、Tbを含む希土類元素であり、MはSi、Ga、Sn、Ti、V、Zr、Nb、Mo、HfおよびZnのうち1種もしくは2種以上の組合せである。

で表わされ、X、y、Zおよびaは、 $11.5 \leq X \leq 15$ ； $0 \leq y \leq 0.4$ ； $5.5 \leq Z \leq 8$ ； $0 \leq a \leq 4$ であるNd系異方性焼結永久磁石合金を、 $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ の水素雰囲気中で熱処理し、引き続き高真空中で熱処理し、その後急冷却する

ことを特徴とする希土類異方性焼結永久磁石の製造方法により前記課題を解決できることを見出しがいたった。

以下、本発明の希土類異方性焼結永久磁石合金の製造方法について詳しく述べる。

本発明の合金組成 $R_x(Fe_{1-y}Co_y)_{100-x-z-a}B_zMa$ は、原子百分率で表わしたとき、 $11.5 \sim 15$ 好ましくは $11.5 \sim 13.5$ のR（Rは前記と同様）と、 $5.5 \sim 8$ 好ましくは $5.5 \sim 6.5$ のBと、 $0 \sim 4$ 好ましくは $0.1 \sim 2$ のM（MはSi、Ga、Sn、Ti、V、Zr、Nb、Mo、HfおよびZnのうち1種もしくは2種以上の組合せである）と、残りのすべてはFeもしくはCoで、製造上不可避の不純物を含み、CoはFeの40%まで置換することができる。上記組成範囲で各元素を所定量評量し、これを高周波溶解炉で溶解してできた合金を、均一化のため溶体化処理を必要により行なってから冷却後粉碎し、ついでジェットミルなどでこれを $1 \sim 10 \mu\text{m}$ に微粉碎した後、約 $1\text{t}/\text{d}$ の圧力下で約 15kOe の磁場中で成

形し、微粉末の結晶軸が一定方向にそろった成形体を得る。得られた成形体は、まず1000℃から1140℃の範囲の高真空中あるいは不活性雰囲気中にて15分から10時間焼結を行う。つぎに600～1100℃の範囲の水素雰囲気中にて30分から10時間熱処理を施し、引き続き高真空中で10分から10時間熱処理を行い、不活性ガスを吹き付けるなどして急冷する。この場合従来必要であった時効処理は特に必要ではないが施してもよい。

本発明により製造された異方性焼結永久磁石合金は、高い産留磁束密度と保磁力を有する。これは水素雰囲気中で熱処理することにより水素化された磁石合金が、引き続いて行われる高真空中での熱処理により脱水素化される時に、主相が以前の結晶軸の方向を履歴したまま再結晶を起し、10～200μmであった平均粒径が0.01～1μm近くまで微細化されるためであると考えられる。特に従来法では保磁力のいちじるしい低下により永久磁石として適さなかつた低レアアース、低ボ

ロン組成においても本発明によりいちじるしい効果が得られる。この複雑な反応を制御するために処理温度、処理時間は管理されなければならない。すなわち、磁石合金の水素雰囲気中の熱処理工程において、その温度が600℃より低い場合、水素化、脱水素化反応が容易に進行せず、また磁石合金にクラックが生じ、逆にその温度が1100℃より高い場合、反応が非常に激しく制御が困難になるのでいずれも好ましくない。引き続き行われる高真空中の熱処理では、その前の処理と同じ温度で行われるか、600℃から1100℃の範囲内のそれより少し低い温度が好ましい。処理時間は水素雰囲気中処理の場合30分以上必要で、それ以下では十分に水素化することができないし、また10時間以上では、再結晶後にそれぞれの結晶が以前の結晶軸の方向を履歴しなくなる傾向を示すためどちらの場合も好ましくない。引き続く高真空中の熱処理では、10分未満では十分な脱水素化が完了せず、10時間を越えると再結晶化した組織が粒成長により肥大化し保磁力が低下す

るため、いずれの場合も好ましくない。

以下、本発明の実施例をあげて説明するが、これは本発明を制限するものではない。

【実施例1】

組成式 $Nd_{1.6} Dy_{0.4} Fe_{7.0} B_{1.6} Al_1 Ga_0$ で示される合金となるように原料を調製し、この混合物をアルゴン雰囲気中で高周波加熱溶解炉にて溶解してから粗砕し、ジェットミルで微粉砕した。この粉末を磁場中プレスで成形し、ついでこれを不活性雰囲気中、1110℃で焼結して焼結体を得た。この焼結体を850℃の水素雰囲気中で4時間熱処理した後、引き続き同一温度の高真空中にて2時間熱処理を行って、保磁力14.8kOeを有するNd系異方性焼結永久磁石を得た。

比較のために、前記と同じ組成をもつ焼結体を水蒸気雰囲気中で熱処理することなく、従来磁気硬化のために行われているような600℃で2時間の時効処理を施して磁気硬化させ永久磁石を作成した。この保磁力は0.2kOeであった。

【実施例2】

組成式 $Nd_{1.6} Dy_{0.4} Fe_{7.0} Co_0.8 Ba_1 Nb_1 Ti_{0.8}$ で示される合金となるように原料を調製し、この混合物をアルゴン雰囲気中で高周波加熱溶解炉にて溶解してから粗砕し、ジェットミルで微粉砕した。この粉末を磁場中プレスで成形し、ついでこれを不活性雰囲気中、1110℃で焼結して焼結体を得た。この焼結体を850℃の水素雰囲気中で4時間熱処理した後、引き続き同一温度の高真空中にて2時間熱処理を行って、保磁力14.8kOeを有するNd系異方性焼結永久磁石を得た。

比較のために、前記と同じ組成をもつ焼結体を水蒸気雰囲気中で熱処理することなく、従来磁気硬化のために行われているような630℃で2時間の時効処理を施して磁気硬化させ永久磁石を作成した。この保磁力は0.4kOeであった。

【実施例3】

組成式 $Nd_{1.6} Dy_{0.4} Fe_{7.0} Co_0.8 Hf_{0.8} V_{0.8}$ で示される合金となるように原料を調製し、この混合物をアルゴン雰囲気中で高周波加熱溶解炉にて溶解してから粗砕し、ジェットミルで微粉砕した。

特開平4-165012(4)

この粉末を磁場中プレスで成形し、ついでこれを不活性雰囲気中、1110℃で焼結して焼結体を得た。この焼結体を900℃の水蒸気雰囲気中で2時間熱処理した後、引き続き同一温度の高真空中にて1時間熱処理を行って、保磁力13.2

kOeを有するNd系異方性焼結永久磁石を得た。

比較のために、前記と同じ組成をもつ焼結体を水蒸気雰囲気中で熱処理することなく、従来磁気硬化のために行われているような620℃で2時間の時効処理を施して磁気硬化させ永久磁石を作成した。この保磁力は0.3kOeであった。

【実施例4】

組成式 $Nd_{1-x}Dy_xFe_{7-x}Co_xB_xGa_xSn_{1-x}Zn_x$ で示される合金となるように原料を調製し、この混合物をアルゴン雰囲気中で高周波加熱溶解炉にて溶解してから粗砕し、ジェットミルで微粉砕した。この粉末を磁場中プレスで成形し、ついでこれを不活性雰囲気中、1080℃で焼結して焼結体を得た。この焼結体を700℃の水蒸気雰囲気中で5時間熱処理した後、引き続き同一温度の

高真空中にて1時間熱処理を行って、保磁力13.7kOeを有するNd系異方性焼結永久磁石を得た。

比較のために、前記と同じ組成をもつ焼結体を水蒸気雰囲気中で熱処理することなく、従来磁気硬化のために行われているような580℃で2時間の時効処理を施して磁気硬化させ永久磁石を作成した。この保磁力は0.5kOeであった。

【実施例5】

組成式 $Nd_{1-x}Dy_xFe_{7-x}Co_xB_xSi_xNb_{1-x}$ で示される合金となるように原料を調製し、この混合物をアルゴン雰囲気中で高周波加熱溶解炉にて溶解してから粗砕し、ジェットミルで微粉砕した。この粉末を磁場中プレスで成形し、ついでこれを不活性雰囲気中、1120℃で焼結して焼結体を得た。この焼結体を900℃の水蒸気雰囲気中で3時間熱処理した後、引き続き同一温度の高真空中にて2時間熱処理を行って、保磁力14.2kOeを有するNd系異方性焼結永久磁石を得た。

比較のために、前記と同じ組成をもつ焼結体を

水蒸気雰囲気中で熱処理することなく、従来磁気硬化のために行われているような600℃で2時間の時効処理を施して磁気硬化させ永久磁石を作成した。この保磁力は0.4kOeであった。

【発明の効果】

本発明で得られる、磁気的に硬化したNd系異方性焼結永久磁石合金は、焼結後に存在する結晶粒界内に新たに微細な主相が析出した形態をもち、両組成にて従来得られていた保磁力を遥かに優ぐ高い保磁力をもち、きわめて高いB_{Hmax}を示す希土類永久磁石の製造が可能になった。本発明による希土類永久磁石を用いることにより、低いバーミアンスの動作点での使用や、軽量化、高特性化、高温での使用範囲などが改善される。

特許出願人 信越化学工業株式会社
代理人・弁理士 山本亮一
・ 荒井謙司

手続補正書(自発)

平成2年12月18日

特許庁長官 植松敏哉



1. 事件の表示

平成2年特許願第291157号

2. 発明の名称

希土類異方性焼結永久磁石の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
名称 (206) 信越化学工業株式会社
代表取締役社長 金川千尋

4. 代理人

住所 〒103東京都中央区日本橋本町4丁目4番11号
永井ビル【電話 東京(270)0858】

氏名 弁理士(6282) 山本亮一



5. 補正の対象

明細書



方式審査 市川

6. 補正の内容

- 1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおりに補正する。
- 2) 明細書の第5頁12行の「MはSi、Ga、」を、「MはAl、Si、Ga、」と補正する。
- 3) 明細書の第6頁11行の「MはSi、Ga、」を、「MはAl、Si、Ga、」と補正する。

以上

(別紙)

特許請求の範囲

組成式 $R_x (Fe_{1-y}Co_y)_{100-x-z-a}B_zMa$

ただしRは、Ndを主体として、Pr、Dy、Tbを含む希土類元素であり、MはAl、Si、Ga、Sn、Ti、V、Zr、Nb、Mo、HfおよびZnのうち1種もしくは2種以上の組合せである。

で表わされ、X、y、Zおよびaは、11.5 ≤ X ≤ 15; 0 ≤ y ≤ 0.4; 5.5 ≤ Z ≤ 8; 0 ≤ a ≤ 4であるNd系異方性焼結永久磁石合金を、600～1100°Cの水蒸気雰囲気中で熱処理し、引き続き高真空中で熱処理し、その後急冷却することを特徴とする希土類異方性焼結永久磁石の製造方法。